

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-229547

(43)Date of publication of application : 12.09.1990

(51)Int.Cl.

B01J 21/06
B01D 53/36
B01D 53/36
B01J 23/34
B01J 23/40
B01J 35/04

(21)Application number : 01-297456

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1989

(72)Inventor : MITSUI KIICHIRO
ISHII TORU
SANO KUNIO
INOUE AKIRA

(30)Priority

Priority number : 36329602
36329829Priority date : 25.11.1988
28.11.1988Priority country : JP
JP**(54) CARRIER FOR CATALYST OF EXHAUST GAS TREATMENT, PRODUCTION THEREOF
AND CATALYST FOR EXHAUST GAS TREATMENT INCORPORATING THIS CARRIER**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carrier having thermal stability and chemical stability by constituting the a carrier of the multi-component oxide of Ti and Zr having a crystalline structure of $ZrTiO_4$.

CONSTITUTION: Substance incorporating titanium compd. and zirconium compd. is heat-treated at 600-1000° C. Thereby the multi-component oxide of titanium and zirconium is produced which has a crystalline structure of $ZrTiO_4$ and is utilized as a carrier for a catalyst of exhaust gas treatment. The multi-component oxide is occupied at 10wt.% preferably ≥ 20 wt.% in the carrier. This carrier obtained in such a way is made excellent in thermal stability and chemical stability. Both an organic compd. showing harmfulness and offensive odor and a combustible compd. such as carbon monoxide are completely oxidized thereby.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-229547

⑬ Int. Cl.⁵

B 01 J 21/06
B 01 D 53/36

識別記号

1 0 2 A
1 0 4 D
1 0 4 Z

庁内整理番号

8017-4G
8516-4D
8516-4D※

⑭ 公開 平成2年(1990)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 28 (全11頁)

⑮ 発明の名称 排ガス処理触媒用担体、その製造方法ならびに該担体を含有してなる排ガス処理用触媒

⑯ 特 願 平1-297456

⑰ 出 願 平1(1989)11月17日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)11月25日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-296023

㉑ 発 明 者 三 井 紀 一 郎 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉒ 発 明 者 石 井 徹 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

㉓ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス処理触媒用担体、その製造方法ならびに該担体を含有してなる排ガス処理用触媒

2. 特許請求の範囲

1. ZrTiO₄なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる排ガス処理触媒用担体。

2. 該複合酸化物の担体中に占める割合が10重量%以上である請求項1に記載の担体。

3. 該複合酸化物の担体中に占める割合が20重量%以上である請求項1に記載の担体。

4. 担体成分の組成がTiO₂として20～90モル%およびZrO₂として80～10モル%である請求項2に記載の担体。

5. 担体が複数の貫通孔を有する一体構造に成形せしめられてなる請求項1に記載の担体。

6. 貫通孔の相当直径が1.5～12mmおよび開口率が60～90%の範囲にある請求項5に記載の担体。

7. チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を600°～1,000℃の温度で熱処理することによりZrTiO₄なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成せしめることよりなる排ガス処理触媒用担体の製造方法。

8. 該複合酸化物の担体中に占める割合が10重量%以上である請求項7に記載の方法。

9. 担体成分の組成がTiO₂として20～90モル%およびZrO₂として80～20モル%である請求項8に記載の方法。

10. チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を共沈法を用いて生成せしめてなる請求項7に記載の方法。

11. チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を600°～1,000℃の温度で熱処理することによりZrTiO₄なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を予め生成せしめてなる物質を含有する粉体を用いて複数の貫通孔を有する一体構造に成形することよりなる

請求項7に記載の方法。

12. チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を共沈法を用いて生成せしめてなる請求項11に記載の方法。

13. 貫通孔の相当直径が1.5～12mmおよび開口率が60～90%の範囲にある請求項11に記載の方法。

14. $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる担体に、触媒活性成分としてマンガ、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズ、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を担持したことを特徴とする排ガス処理用触媒。

15. 触媒活性成分が金属または化合物として30～0.01重量%であり、また担体成分が酸化物として70～99.99重量%である請求項14に記載の触媒。

銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を担持したことを特徴とする排ガス処理用触媒の存在下に、排ガスを処理することよりなる排ガスの処理方法。

20. 触媒活性成分が金属または化合物として30～0.01重量%であり、また担体成分が酸化物として70～99.99重量%である請求項19に記載の方法。

21. 触媒活性成分を構成する元素のうち、マンガ、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズおよび銀よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量が化合物として0～30重量%であり、かつ金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量が金属として0～10重量%（ただし、両者の合計は30～0.01重量%である）である請求項20に記載の方法。

16. 触媒活性成分を構成する元素のうち、マンガ、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズおよび銀よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量が化合物として0～30重量%であり、かつ金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量が金属として0～10重量%である（ただし、両者の合計は30～0.01重量%である）請求項15に記載の触媒。

17. 担体が複数の貫通孔を有する一体構造に成形せしめられてなる請求項14に記載の触媒。

18. 貫通孔の相当直径が1.5～12mmおよび開口率が60～90%の範囲にある請求項17に記載の触媒。

19. $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる担体に触媒成分としてマンガ、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、スズ、銅、

22. 担体が複数の貫通孔を有する一体構造に成形せしめられてなる請求項19に記載の方法。

23. 貫通孔の相当直径が1.5～12mmおよび開口率が60～90%の範囲にある請求項22に記載の方法。

24. 排ガスの処理は150～800℃の温度および1,000～200,000 hr^{-1} の空間速度で行なわれる請求項19に記載の方法。

25. 排ガスが被酸化性物質含有ガスである請求項24に記載の方法。

26. 排ガスが被還元性物質含有ガスである請求項24に記載の方法。

27. 被還元性物質が窒素酸化物である請求項26に記載の方法。

28. 窒素酸化物1容量当り0.5～3容量部のアンモニアの存在下に処理が行なわれる請求項27に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は排ガス処理触媒用担体、その製造方法

ならびに該担体を含有してなる排ガス処理用触媒に関する。さらに、詳しく述べると、本発明は、熱安定性および化学安定性を有する排ガス処理触媒用担体、その製造方法ならびに該担体を含有してなる有害もしくは悪臭を呈する有機化合物および一酸化炭素などの可燃性化合物を含有する排ガスを完全酸化し、排ガス中よりこれらの有害物質を除去浄化する触媒、あるいは内燃機関からの排ガスの浄化用触媒、ボイラ、ガスタービン、加熱炉及び各種工業プロセスから発生する排ガスに含有される窒素酸化物（以下 NO_x とすることもある）にアンモニアを加えて、接触的に反応させることにより除去する触媒に関する。

<従来の技術>

近年印刷、塗装、樹脂加工等の工場から発生する有機溶剤系排ガス、ゴミ焼却炉、スクラップ予熱炉等から発生する悪臭排ガスまたは石油化学プラントから発生する有機系プラント排ガスが環境衛生上問題となっており、公害防止の観点からこれら排ガスの浄化が急務とされている。

必要があった。また、酸性物質に対する耐久性を上げる目的でチタニア系複合酸化物担体を用いているものもあるが、不可逆的熱収縮等の耐熱性の点から充分なものではなかった。

また、排ガス中の窒素酸化物除去法としては、大別して吸着法、吸収法及び接触還元法などがあるが、接触還元法が排ガス処理量が大きく、かつ、廃水処理も不用であり、技術的、経済的にも有利である。

接触還元法には還元剤としてメタン、LPG等の炭化水素、水素あるいは一酸化炭素を用いる非選択的還元法と還元剤としてアンモニアを用いる選択的還元法とがある。後者の場合高濃度の酸素を含む排ガスでも窒素酸化物を選択的に除去でき、また使用する還元剤も少量ですむため経済的でもあり、極めて有利な窒素酸化物除去法となっている。

現在、最も多く工業的に使用されている触媒は酸化チタンを担体としており、例えば、バナジウム、タングステン、モリブデン、鉄などをチタン

従来、これら排ガスの浄化方法としては例えば有機溶剤系排ガスの場合、直接燃焼法、活性炭による吸着法、触媒接触酸化法等が行なわれている。このうち触媒接触酸化法においては担体として活性アルミナやコージュライトが用いられている。

例えば上記直接燃焼法は高温を要し燃料費が高くなることに加えて窒素酸化物副生等の二次公害を引き起こす恐れがある。また、吸着法は吸着剤の再生、交換等の煩雑な操作が伴う上にランニングコストの点で高濃度排ガスには不適である。一方、触媒接触酸化法は触媒上で有機成分の燃焼分解を比較的低温で行なう方法で燃料費が安く、窒素酸化物副生等の問題が起きにくい特徴がある。また、排ガス中の可燃性物質を燃焼させることによる燃焼熱の回収も期待できる。

しかしながら、従来の活性アルミナやコージュライトの担体には硫酸酸化物により強度低下を起こしやすい欠点があった。さらに活性アルミナは熱安定性に欠ける問題があり、コージュライトは比表面積が小さいため担体表面に触媒をコートす

と組合わせた酸化物、あるいは一部硫酸塩からなる触媒は排ガス中に共存する SO_x 、酸素、炭酸ガス、水蒸気などによって窒素酸化物還元活性に影響を受けないばかりか、活性アルミナを基材とする触媒に比べ活性もよく、耐酸性にも優れているためアンモニアを還元剤とする選択的接触還元法において、用いられる触媒のなかで主流となっている。

しかしながら、上述した酸化チタンを担体とする触媒は耐熱性が弱く、本発明者らが検討したところによれば300～400℃の温度範囲で長時間使用すると、担体の比表面積が減少し、担体成分の結晶化が起る。このため触媒活性が低下する欠点を有している。これらの排ガスを対象とする窒素酸化物用触媒の性能としては、従来の触媒以上の耐熱性を具備することが必要である。

一方、ガスタービン、製鋼用平炉およびガラス溶解炉等からの窒素酸化物含有排ガスは500～600℃の高温であり、また通常のボイラーでも条件によっては400℃以上の高温の排ガスのも

のもある。

<発明が解決しようとする課題>

したがって、本発明の目的は、新規な排ガス処理触媒用担体、その製造方法および該担体を含有してなる排ガス処理用触媒を提供することにある。

本発明の他の目的は、排ガス処理触媒用担体に必要な性質である熱安定性および化学安定性を有する担体、その製造方法ならびに該担体を含有してなる有害もしくは悪臭を呈する有機化合物および一酸化炭素などの可燃性化合物を含有する排ガスを完全酸化し、排ガス中よりこれらの有害物質を除去浄化する触媒を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記の点に鑑み、耐熱性が高く、窒素酸化物除去においてこれら従来品に比して巾広い温度域で使用できるとともに、長期間にわたり強度的、化学的安定性を有する担体および触媒を提供することにある。

本発明の別の目的は前記担体の製造方法も提供することにある。

<課題を解決するための手段>

これらの諸目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる担体に、触媒成分としてマンガン、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズ、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を担持したことを特徴とする排ガス処理用触媒の存在下に、排ガスを処理することよりなる排ガスの処理方法によっても達成される。

本発明にかかる担体の特徴は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有することである。

一般に、チタンおよびジルコニウムからなる二元系複合酸化物は例えば田部浩三、触媒、第17巻、No 3、72頁(1975年)によっても周知のように、固体酸として知られ、構成するおのの単独の酸化物には見られない顕著な酸性を示す。

すなわち、前記複合酸化物は酸化チタンおよび

これらの諸目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる排ガス処理触媒用担体により達成される。

これらの諸目的は、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を $600^{\circ}\sim 1,000$ ℃の温度で熱処理することにより $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成せしめることよりなる排ガス処理触媒用担体の製造方法によっても達成される。

これらの諸目的は、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する無機耐火性酸化物よりなる担体に触媒活性成分としてマンガン、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズ、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属または化合物を担持したことを特徴とする排ガス処理用触媒によっても達成される。

酸化ジルコニウムを単に混合したものではなく、チタンおよびジルコニウムがいわゆる二元系複合酸化物を形成することによりその特異な物性が発現するものと認めることのできるものである。この複合酸化物は低温での焼成ではX線回折による分析の結果、非晶質もしくはほぼ非晶質に近い微細構造を有している。

一方、我々はチタン化合物およびジルコニウム化合物の混合物を $600\sim 1,000$ ℃で、好ましくは $660\sim 900$ ℃の温度範囲で加熱することにより $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を生成させることができ、これが排ガス処理用担体の成分として優れていることを知見した。

この $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有してなる担体の製造方法としては、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を $600\sim 1,000$ ℃で、好ましくは $660\sim 900$ ℃の温度で熱処理することにより前記複合酸化物を生成せしめてなる方法

が好ましい。

加熱温度が600℃未満では十分に $ZrTiO_4$ の結晶構造を持たせられない。また、1,000℃を越えると酸化物の比表面積が著しく低下し、担体成型性および担体強度の低下を招く。

さらに上記チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質は混合法、含浸法等を用いてもできるが、共沈法を用いて生成させることが好ましい。これは共沈法により生成させたチタンとジルコニウムとの化合物は予め緊密な化合物を形成しているためである。これを上記熱処理することにより、全体的に均一な担体とすることができ、この担体性質の長所を十分に引き出すことが出来る。

なお、 $ZrTiO_4$ なる物質はX線回折により同定することができる。(Mc Clure, W. F. etc.,

"1982 Powder Diffraction File, Inorganic Phases, Alphabetical Index", JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1982参照)。

採用することができる。また、前記のとおり特定された組成からなるものを α -アルミナ、ムライト等の成型体に担持したものも採用できる。

種々の形状のなかでも、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有してなる担体の熱による結晶構造変化、熱収縮が少ないことより、特にハニカム構造担体とした場合に利点が多い排ガス処理用触媒に適した担体が得られることを見いだした。すなわち、ハニカム構造担体において重要となる熱による寸法変化が小さく、耐熱性が向上するとともに熱衝撃に対する耐久性も高くなるためである。これはスタートアップ時の急激な昇温や昇降温の繰り返し、高温での連続反応にも耐えられることを意味する。また、この担体は排ガス中に含まれることの多い硫酸酸化物等の酸性物質等に対する化学的安定性が高く、かつBET比表面積も広いこと優れた排ガス処理触媒用ハニカム構造担体となる。特に窒素酸化物除去用触媒においてはBET比表面積に触媒活性が大きく影響されるので、本発明の担体

本発明の排ガス処理触媒用担体においては、担体性酸上 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物の担体中に占める割合が10重量%以上であることが好ましく、20重量%以上であることがさらに好ましい。

そして、この担体成分の組成としては TiO_2 として20~90モル%および ZrO_2 として80~10モル%の範囲にあることが、耐久性および担体成型性、強度を優れたものとする上で好ましい結果を与える。さらに、 TiO_2 として30~80モル%および ZrO_2 として70~20モル%の範囲にあることがより好ましい結果を与える。

また、 $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物とランタン、ネオジム等の希土類元素の酸化物、チタニア、ジルコニア等とを併用して担体とすることもできる。

本発明の担体および触媒は、前記のとおり特定された組成からなるものが好ましく、形状としてはペレット、球状、リング状、サドル型、粉体、破砕型、ハニカム等の一体構造体等種々のものを

の特徴である耐熱性の高さが触媒耐久性に好影響を与える。

このハニカム構造担体の形状は、貫通孔の相当直径が1.5~12mm、特に2~8mmおよび開口率が60~90%、特に60~80%の範囲にあることが好ましい。相当直径が1.5mm未満である場合には圧力損失が大きく、特に排ガス中にダスト分が含有される場合には目詰まりを生じやすくなる。相当直径が12mmを超える場合には圧力損失は小さくなり目詰まりの可能性も低くなるものの、幾何学的表面積が低下し、触媒とした場合に高い活性が得られない。開口率が90%を超える場合には圧力損失が小さくなり、担体を軽量化できるという利点があるが、担体の機械的強度が低下するために好ましくない。開口率が60%未満の場合には機械的強度は充分であるが、圧力損失が大きくなるため背圧を重視する排ガス処理においては不適当である。従って、上記の好ましい形状条件を具備したハニカム構造担体は充分な機械的強度かつ充分な幾何学的表面積を有しているため、

担体成分の前記熱安定性および化学安定性も寄与して耐久性に優れ、低圧力損失であり、かつ、排ガス中にダスト分が含有されている場合にも目詰まりを生じることなく長期にわたって高性能を維持することができる。

また、本発明の排ガス処理触媒用ハニカム構造担体を製造する好ましい方法としては、チタン化合物およびジルコニウム化合物を含有する物質を600～1000℃、特に660～900℃の温度で熱処理することによりZrTiO₄なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を予め生成せしめてなる物質を含有する粉体を調製し、この粉体を用いてハニカム構造担体を成型することが好ましい。これは複合酸化物がZrTiO₄なる結晶構造を形成する際に体積変化を起こすため、成型前に予め熱処理する事によってそれによる成型体の割れや収縮を起こりにくくするためである。

本発明で使用する触媒における各成分の比率は担体成分が酸化物として70～99.99重量%、特に80～99.99重量%であり、触媒活性成分が金

属または化合物として30～0.01重量%、特に20～0.01重量%であることが適当である。

触媒活性成分を構成する元素の内、マンガン、鉄、クロム、バナジウム、モリブデン、セリウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、スズおよび銀よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量は、化合物（例えば酸化物）として0～30重量%、好ましくは0～20重量%であり、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の使用量は金属として0～10重量%、好ましくは0～5重量%である（但し、両者の合計量は30～0.01重量%である。）。なお、担体成分と触媒活性成分との合計量は100重量%である。触媒活性成分が上記範囲未満の量では排ガス処理活性が不充分であり、また、触媒活性成分が、上記範囲を越える量では原料コストが高くなり相応した効果が期待できない。一方、担体成分を上記範囲以内にする事により触媒成型性が向上してハニカム形状の成型が容易になる

とともに、触媒の長期安定性を増し、さらに活性にも良い影響を与える。

本発明の触媒の調製法を述べると、以下の方法が挙げられるが、特にこれらの調製法に限定されるものではないことはもちろんである。担体成分の粉体を成型、乾燥、焼成して予め触媒担体とし、合浸法によりこれに触媒活性成分の金属塩溶液を担持、焼成して触媒とすることができる。また、触媒活性成分として挙げた遷移金属、貴金属などの活性成分を含む水溶液に上記担体成分の粉体を加えてよく混合し、これを直接成型した後、焼成して触媒とすることもできる。

以下にさらに詳しく、本発明の担体および触媒の製造方法について説明する。

本発明のZrTiO₄なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する担体を調製するには、まずチタン源として塩化チタン類、硝酸チタン、チタン酸類などの無機性チタン化合物および酢酸チタン、テトライソプロピルチタネートなどの有機性チタン化合物などから選ぶこと

ができ、またジルコニウム源としてはオキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムなどの無機性ジルコニウム化合物および酢酸ジルコニウムなどの有機性ジルコニウム化合物のなかから選ぶことができる。

そして、好ましい調製法としては、以下の方法が挙げられる。

- (1) 四塩化チタンをオキシ塩化ジルコニウムと共に混合し、アンモニアを添加して沈澱を生成せしめ、この沈澱を洗滌、乾燥後600～1,000℃、好ましくは660～900℃で加熱せしめる方法。
 - (2) 四塩化チタンに硝酸ジルコニルを添加し、熱加水分解反応せしめて沈澱を生成させ、これを洗滌、乾燥後600～1,000℃、好ましくは660～900℃で加熱せしめる方法。
 - (3) チタン酸に硝酸ジルコニルを添加し、加熱して熱分解せしめ、ついで600～1,000℃、好ましくは660～900℃で加熱せしめる方法。
- 以上の好ましい方法のうちでもとくに(1)の方法

が好ましく、この方法は具体的には以下のごとく実施される。すなわち、上記チタン源およびジルコニウム源の化合物を TiO_2 と ZrO_2 のモル比が所定量になるようにとり、酸性の水溶液状態でチタンおよびジルコニウムを酸化物換算して1~100 g/lの濃度として10~100℃に保つ。その中へ攪拌下、中和剤としてアンモニア水を滴下し、10分間ないし3時間pH5~10にて、チタンおよびジルコニウムよりなる共沈化合物を生成せしめ、分別し、よく洗滌したのち80~140℃で1~10時間乾燥し、600~1,000℃、好ましくは660~900℃で0.5~10時間加熱する方法である。

上記の方法で調製された $ZrTiO_4$ なる結晶構造を有するチタンおよびジルコニウムの複合酸化物を含有する担体（以下 TiO_2-ZrO_2 とする。）を用いて、以下に示す方法により完成触媒が得られる。一例を示せば、 TiO_2-ZrO_2 粉体を成型助剤と共に加え、適量の水を添加しつつ混合、混練し、押し出し成型機で球状、ペレット状、板状、ヘニカム

状等に成型する。

成型物を50~120℃で乾燥後、300~800℃、好ましくは350~600℃で、1~10時間好ましくは2~6時間空気流通下で焼成して触媒を得ることができる。

触媒活性成分の出発原料としては、酸化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩などが挙げられ、例えばアンモニウム塩、硫酸塩、硝酸塩、硫酸塩またはハロゲン化物などから適宜選ばれる。

TiO_2-ZrO_2 にマンガン、鉄、ニッケル、クロム、バナジウム、モリブデン、コバルト、タングステン、セリウム、銅、スズ、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよび／またはイリジウムを添加して触媒化する場合、上記金属塩の水溶液を TiO_2-ZrO_2 成型体に含浸させて恒持した後、乾燥、焼成することにより触媒とすることができる。

また、 TiO_2-ZrO_2 粉体に上記金属塩の水溶液を成型助剤と共に加え、混練成型する方法も採用できる。

また、 TiO_2-ZrO_2 粉体に上記金属塩の水溶液を含浸、乾燥、焼成することにより予め触媒粉体とし、これをスラリー化して、 α -アルミナ、ムライト等の成型体に浸漬恒持して触媒とする方法も採用できる。

本発明による触媒は、塗装、樹脂加工等の工場から発生する有機溶剤系排ガス、ゴミ焼却炉、スクラップ予熱炉等から発生する悪臭排ガス、石油化学プラントから発生する有機系プラント排ガス等のように、炭化水素、硫酸酸化物等の被酸化性物質を主たる被処理成分とする排ガスや、ボイラー排ガス等のように窒素酸化物（主に NO ）等の被還元性物質を主たる被処理成分とする排ガス等の処理に用いられる。

処理温度は150~800℃、好ましくは200~700℃であり、空間速度は1,000~200,000 hr^{-1} 、好ましくは3,000~100,000 hr^{-1} である。圧力は特に限定されないが0.01~10 kg/cm^2 の範囲が好ましい。

また、本発明の触媒が使用される処理の対象と

なる被還元性物質含有排ガスの組成としては、特に限定されるものではないが、例えば通常50x 10~3,000ppm、酸素1~20容量%、炭酸ガス1~15容量%、水蒸気5~20容量%、煤塵0~30 g/Nm^3 および窒素酸化物（主に NO ）50~1,000ppmの程度に含有するものである。これらのガスは、通常のボイラー排ガスの範囲に入るものであるが、とくにその組成範囲を限定する必要はないものである。本発明の触媒はたとえば、50x を含まない含窒素酸化物排ガスおよびハロゲン化合物を含む含窒素酸化物排ガスなどの排ガスをも処理することができるからである。

また、処理条件としては排ガスの種類、性状によって異なるが、まず、アンモニア（ NH_3 ）の添加量は、窒素酸化物1容量部に対して0.5~3容量部が好ましい。例えばボイラーの排ガス組成では窒素酸化物のうちの大部分 NO であるので、 $NO:NH_3$ のモル比1:1の近辺が特に好ましい。過剰の NH_3 は未反応分として排出されないよう留意しなければならないからである。さらに未反応 NH_3 を極力

抑える必要がある場合は、 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ のモル比を1以下として使用することが好ましい。次に、反応温度は150～800℃、特に200～700℃が好ましく、空間速度は1,000～100,000 hr^{-1} 、特に3,000～30,000 hr^{-1} の範囲が好適である。圧力は特に限定はないが0.01～10 kg/cm^2 の範囲が好ましい。

<実施例>

以下に実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

チタンおよびジルコニウムの二元系複合酸化物(TZとする)を以下に述べる方法で調製した。チタン源として以下の組成を有する硫酸チタニルの硫酸水溶液を用いた。

TiOSO_4 (TiO_2 換算) 250 g/g

全 H_2SO_4 1100 g/g

別に水500 gにオキシ塩化ジルコニウム($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 27.7 kgを溶解させ、上記組

成の酸液を得た。

実施例2

チタン源として四塩化チタン水溶液、ジルコニウム源として硝酸ジルコニルを用いる以外は実施例1の方法に準じて共沈させ、伊過、水洗後200℃で10時間乾燥した後680℃で5時間空気雰囲気下で焼成した。得られた粉体(TZ-2とする)の組成は $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 5 : 5$ (モル比)であり、BET比表面積は40 m^2/g であった。この粉体のX線回折には ZrTiO_4 なる結晶構造を示すピークが見られた。

水7.5 gと前記のTZ-2粉体17 kg、二酸化マンガ粉体3 kgさらに澱粉700 gを加えて混合し、ニーダーでよく練り合わせた。これを孔径(貫通孔の相当直径)7 mmで開口率77%の格子状ハニカム構造に押出成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

かくして得られた触媒成型体の組成は H_2O (15重量%) - (TZ-2) (85重量%)であった。

実施例3

成の硫酸チタニルの硫酸水溶液64 gに添加しつつよく混合した。これを温度約30℃に維持しつつよく攪拌しながらアンモニア水を徐々に滴下し、pHが7になるまで加え、共沈ゲルを生成させた。さらにそのまま放置して15時間静置した。次いで、ろ過、水洗後200℃で10時間乾燥した後720℃で3時間空気雰囲気下で焼成した。得られた粉体(TZ-1とする)の組成は $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 7 : 3$ (モル比)であり、BET比表面積は30 m^2/g であった。この粉体のX線回折には ZrTiO_4 なる結晶構造を示すピークが見られた。

水9.5 gと前記の粉体20 kgさらに澱粉800 gを加えて混合し、ニーダーでよく練り合わせた。これを孔径(貫通孔の相当直径)4 mmで開口率が70%の格子状ハニカム構造に押出成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

かくして得られた成型体を塩化パラジウム水溶液に含浸し、ついで120℃で6時間乾燥し、400℃で3時間焼成し、Pdを0.8重量%含有す

水40 gに溶解させた硝酸ジルコニル($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 11 kgを水酸化チタンケーキ(酸化チタン換算含有量15重量%) 124 gに加えて、ニーダー内で加熱しながらよく混合させた後、乾燥し、770℃で3時間焼成した。得られた粉体(TZ-3とする)の組成は $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 85 : 15$ (モル比)であり、BET比表面積は15 m^2/g であった。この粉体のX線回折には ZrTiO_4 なる結晶構造を示すピークがみられた。

このTZ-3粉体と塩化白金酸を用いて実施例1に準じてPtを0.1重量%含有し、孔径(貫通孔の相当直径)2.6 mmで開口率73%の格子状ハニカム構造触媒を得た。

比較例1

粉体の焼成が500℃で5時間である以外は実施例1に準じて組成が $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 7 : 3$ (モル比)であり、BET比表面積は110 m^2/g であった。この粉体のX線回折には ZrTiO_4 なる結晶構造を示すピークは見られなかった。さらにこの粉体を用いて実施例1に準じてPdを0.8重量%含

有し、実施例1の触媒と同一形状の触媒を得た。

比較例2

BET比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ である活性アルミナ粉体を用いて実施例1に準じてPdを0.8重量%含有し、実施例1の触媒と同一形状の触媒を得た。

実施例4

実施例1～3および比較例1、2の各触媒につき、次のような方法で触媒活性試験を行なった。各触媒を格子状断面が 40 mm 角、長さが 500 mm に切り出し、 50 mm 角のステンレス製反応管に充填した。この反応管を電気炉で 250°C に加熱し、下記組成の合成ガスを空間速度 $20,000 \text{ hr}^{-1}$ で触媒層に導入し、一酸化炭素(CO)と炭化水素(HC)の初期と $8,000 \text{ hr}$ 耐久後の完全酸化率を測定した。また、触媒の軸方向の圧壊強度も初期と耐久後を測定し、触媒強度変化率(耐久後強度/初期強度)を求めた。得られた結果を表1に示す。

合成ガス組成

| | | |
|------------------|-------|-----|
| プロピレン | 1,000 | ppm |
| SO ₂ | 500 | ppm |
| CO | 1.5 | 容量% |
| O ₂ | 15 | 容量% |
| CO ₂ | 10 | 容量% |
| H ₂ O | 10 | 容量% |
| N ₂ | 残 | り |

表 1

| 触 媒 | CO完全酸化率(%) | HC完全酸化率(%) | 触媒強度変化率 | 8000hr後/初期 | |
|--------|------------|------------|---------|------------|---------|
| | | | | 初期 | 8000hr後 |
| 実施例1触媒 | 100 | 100 | 1.0 | 100 | 100 |
| 実施例2触媒 | 100 | 100 | 1.0 | 100 | 100 |
| 実施例3触媒 | 100 | 100 | 1.0 | 100 | 100 |
| 比較例1触媒 | 100 | 100 | 0.7 | 100 | 0 |
| 比較例2触媒 | 100 | 100 | 0.5 | 100 | 0 |

実施例5

実施例1に準じて組成が $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 8 : 2$ (モル比)であり、BET表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ である粉体(TZ-4とする)を得た。この粉体のX線回折には ZrTiO_4 なる結晶構造を示すピークがみられた。

一方、モノエタノールアミン0.7gを水7gと混合し、これにパラタングステン酸アンモニウム1.59kgを加え溶解させ、ついでメタバナジン酸アンモニウム0.125kgを溶解させ均一な溶液を得た。さらにこの溶液を、上記TZ-4粉体18kgと澱粉700gの混合物に加えニーダーで適量の水を添加しつつよく混ぜ合わせた。これを孔径(貫通孔の相当直径) 4 mm で開口率が70%の格子状ハニカム構造に押出成型して 120°C で6時間乾燥した後、 450°C で6時間焼成した。

得られた触媒の組成は酸化物としての重量比で(TZ-4) : V_2O_5 : NO_2 = 925 : 0.5 : 7であった。

実施例6

水8.5gと実施例2で得られたTZ-2粉体20kg、さらに澱粉800g加えて混合し、ニーダーでよく練り合わせた。これを孔径(貫通孔の相当直径)3mmで開口率72%の格子状ハニカム構造に押出成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

かくして得られた成型体をタングステン酸水溶液に含浸し、ついで120℃で6時間乾燥し、400℃で6時間焼成し、酸化物として重量比で(TZ-2):WO₃=95:5の組成の触媒を得た。

比較例3

粉体の焼成が500℃で5時間である以外は実施例5に準じて組成がTiO₂:ZrO₂=8:2(モル比)であり、BET比表面積は140m²/gである粉体を得た。この粉体のX線回折にはZrTiO₄なる結晶構造を示すピークは見られなかった。次にこの粉体を用いて実施例1に準じて実施例5の触媒と同一形状の触媒を得た。

比較例4

市販のアナターゼ型TiO₂の粉末を用いて、実施

例6に準じ触媒を調製した。得られた触媒のBET比表面積は60m²/gであった。

実施例7

実施例5～6および比較例3～4の各触媒につき、次のような方法で触媒活性試験を行なった。各触媒を格子状断面が25mm角、長さが500mmに切り出し、ステンレス製反応管に充填した。この反応管を電気炉で420℃に加熱し、下記組成の合成ガスを空間速度8,000hr⁻¹で触媒層に導入し、初期と4000hr耐久後の窒素酸化物除去率を測定した。また、触媒の軸方向の圧壊強度も初期と耐久後を測定し、触媒強度変化率(耐久後強度/初期強度)を求めた。得られた結果を表2に示す。

合成ガス組成

| | |
|------------------|--------|
| NO | 200ppm |
| NH ₃ | 200ppm |
| SO ₂ | 10ppm |
| O ₂ | 15容量% |
| CO ₂ | 10容量% |
| H ₂ O | 10容量% |
| N ₂ | 残り |

なお、窒素酸化物除去率(%)=

$$\left(1 - \frac{\text{出口の窒素酸化物濃度}}{\text{入口の窒素酸化物濃度}}\right) \times 100$$

で計算した。

表 2

| 触 媒 | NOx 除去率(%) | | 触媒強度変化率 4000hr後/初期 |
|-------------|------------|---------|-----------------------|
| | 初 期 | 4000hr後 | |
| 実施例5 触 媒 | 98 | 98 | 1.1 |
| 実施例6 触 媒 | 95 | 95 | 1.0 |
| 比較例3 触 媒 | 98 | 65 | 0.2 |
| 比較例4 触 媒 | 96 | 51 | 0.3 |

実施例8

水8.5gと実施例1で得られたTZ-1粉体20kg、さらに澱粉400g加えて混合し、ニーダー

でよく練り合わせた。これを直径5mm、長さ6mmの円柱状ペレットに押出成型して120℃で6時間乾燥した後、450℃で6時間焼成した。

このペレットに白金を含有担持し、450℃で4時間焼成して、Ptを0.2wt%含有する触媒を得た。

実施例9

実施例1で得られたTZ-1粉体に白金を含有し、よく混合後120℃で3時間乾燥し、450℃で4時間焼成し、Ptを1.5wt%含有する粉体を得た。このPt含有粉体に水を加え、ボールミルを用いてスラリーとした。これに市販の直径5mmの球状ムライト製担体を浸漬し、表面に0.1mmの触媒層を持つペレット触媒を得た。

実施例10

実施例8および9で得られた触媒をそれぞれ、内径25mmのステンレス製反応管に層長100mm充填し、下記組成のフタル酸プラント排ガスを反応温度250℃で空間速度30,000hr⁻¹で導入した。一酸化炭素と炭化水素の初期と8,000hr耐久後の

完全酸化率を測定した。結果を表3に示す。

| | |
|------------------|-------------|
| フタル酸プラント排ガス組成 | |
| CO | 5 0 0 0 ppm |
| マレイン酸 | 7 0 0 ppm |
| フタル酸 | 1 0 0 ppm |
| アルデヒド類 | 4 0 0 ppm |
| SO ₂ | 2 0 0 ppm |
| O ₂ | 1 5 % |
| H ₂ O | 5 % |
| N ₂ | 残 り |

表 3

| | CO完全酸化率 (%) | | HC完全酸化率 (%) | |
|--------------|----------------|---------|----------------|---------|
| | 初 期 | 8000hr後 | 初 期 | 8000hr後 |
| 実施例 8 触 媒 | 9 9 | 9 9 | 9 9 | 9 9 |
| 実施例 9 触 媒 | 9 9 | 9 9 | 9 9 | 9 9 |

例 比較例5

実施例8においてTZ-1の円柱状ペレットの代わりにアルミナ担体を使用した以外は同様にしてPtを担持した比較触媒を得た。

この比較触媒を用いて実施例10と同様にして触媒の活性試験を行なったところ、該触媒は比表面積の低下による活性の低下が起こり、連続使用することができなかった。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第1頁の続き

| ⑥Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|------------------------|---------|----------|
| B 01 J 23/34 | A | 8017-4 G |
| 23/40 | A | 8017-4 G |
| 35/04 | 3 0 1 K | 6939-4 G |

優先権主張 ④昭63(1988)11月28日⑤日本(JP)⑥特願 昭63-298297

⑦発 明 者 佐 野 邦 夫 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

⑦発 明 者 井 上 明 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内